悬空氮化硼厚度依赖热导率研究

郭劼[1 2]，王成如[1 2]，董岚[1 2]，徐象繁[1 2 3]

（[1]同济大学物理科学与工程学院 声子学与热能科学中心，上海 200092

[2]同济大学 中欧纳米声子学联合实验室，上海 200092

[3]同济大学物理科学与工程学院 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室，上海 200092）

摘要：本文研究了多层悬空氮化硼的面内热导率。我们通过机械剥离法得到多层氮化硼，并利用干法转移技术将其悬空于微桥器件上，进而进行热导率测量。在干法转移的过程中，我们使用二甲基硅氧烷（PDMS）作为氮化硼载体，这样可使得样品表面残留的有机物更少，样品质量更高。本工作测得四层悬空氮化硼的面内热导率在室温达到 286 $Wm^{-1}K^{-1}$，与已知块体氮化硼的热导率大小相当，但低于双层氮化硼样品的结果，从而在实验上证明了悬空氮化硼面内热导率具有厚度效应。

关键词：氮化硼；干法转移；热导率；热导率厚度效应；

Thickness-dependent thermal conductivity in suspended fewer-layer boron nitride

GUO Jie[1 2]，WANG Cheng-Ru[1 2]，DONG Lan[1 2]，XU Xiang-Fan[1 2 3*‡]

（[1] Center for Phononics and Thermal Energy Science, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, 200092 Shanghai, China

[2]China-EU Jiont Lab for Nanophononics，Tongji University，200092 Shanghai, China

[3]Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, 200092 Shanghai, China）

Abstract：In this paper, we investigated the in-plane heat transport properties of exfoliated fewer-layer hexagonal boron nitride *h*-BN. By combining PDMS mediated dry-transfer method and thermal bridge method, we managed to obtain a high quality sample which is suitable for the thermal conductivity κ measurement. This dry-transfer helps to reduce the polymer residue on sample surface. The measured thermal conductivity reaches ～286 $Wm^{-1}K^{-1}$ at room temperature in a four-layer *h*-BN sample. We found that this value is comparable to that in bulk *h*-BN but lower than that in bilayer sample, indicating a thickness-dependent thermal conductivity is suspended few layer graphene. This result is consistent with the low temperature measurement that κ increase with temperature as ~ $T^{2.53\pm0.12}$, indicating a bulk behavior in the four-layer *h*-BN sample.

Key words：hexagonal boron nitride *h*-BN；dry-transfer method；thermal conductivity；thickness-dependent thermal conductivity

0 前言

近年来，受石墨烯发现的启发，科研工作者不断利用机械剥离法获得各种不同的二维材料，对其研究进入了一个崭新的阶段。黑磷、氮化硼以及过渡金属硫组化合物都是受到极大关注的材料。在至今发现的众多二维中，氮化硼的结构和石墨烯最为相似。其每一层都是由等数目的氮原子和硼原子通过 sp2 杂化形成六角蜂窝结构[1,2]，且每一层都是一个原子层，厚度约为 0.334nm。氮化硼不仅层厚和石墨烯接近，而且平整度还要更好。同时，氮化硼的硼氮共价键结合同样很强，虽然不存在空间大 π 键，它们依然有着有趣的物理性质，包括很强的力学性能，高的热稳定性以及很大的热导率[,3,4,5,6,7,8,9]。当然，结构上存在细微差异使得两种材料在电学性能上差别很大。石墨烯独特的零狄拉

克点性质，造就了石墨烯很高的载流子迁移率和导电性能；氮化硼则是一种绝缘体，更多的作为介电材料来研究。氮化硼表面平整，因此石墨烯/氮化硼器件的载流子迁移率，要比更粗糙的二氧化硅衬底的石墨烯器件的值提高二十倍，在低温可以达最大值[10,11,12]。平整的氮化硼也被用于研究二维黑磷的量子振荡和量子霍尔效应[13]。此外，需要特别指出，有报道称双层悬空氮化硼面内热导率大小为484$Wm^{-1}K^{-1}$[2]，这表明氮化硼在热输运方面拥有潜力，有关氮化硼面内、界面热传导的研究工作显得更为重要[14,15]。

通过玻尔兹曼输运方程，理论计算得出单层六角氮化硼的室温热导率高达600$Wm^{-1}K^{-1}$，大于实验中两层氮化硼的结果，更远大于块体的氮化硼热导率：220 $Wm^{-1}K^{-1}$-390$Wm^{-1}K^{-1}$ [14,16,17,18]。该理论结果预示着悬空多层氮化硼热导率具有厚度效应。无独有偶，石墨烯和石墨相关理论和实验报道表面块材石墨中的面外声学声子受到了层间作用力的影响而被抑制[9]。因而，石墨烯的面内热导率存在明显厚度依赖关系，即单层石墨烯热导率最高，同时随着厚度增大，石墨烯热导率下降，并最终趋近于块材样品热导率。关于氮化硼，其热导率厚度依赖的实验结果一直没有过报道。最近氮化硼的一些实验工作中指出，使用拉曼激光法测得的9层氮化硼热导率为243$Wm^{-1}K^{-1}$[6]，而使用微型热桥法测得11层氮化硼热导率为360$Wm^{-1}K^{-1}$[5]。在这些有衬底或表面有杂质影响的氮化硼热导率随着层数的增大而增大。这是因为使用湿法转移或者 PMMA 转移的样品表面有很多有机物杂质和官能团，它们会影响测量的氮化硼热导率，使声子更多受到杂质散射影响[5,18]。所以，为了研究多层氮化硼的本征热导率及其厚度依赖关系，我们需要引入 PDMS 干法转移方法。

在本文中，我们使用悬空微桥器件，实现悬空四层氮化硼热导率的测量。在样品制作过程中，我们使用了PDMS干法转移方法，使得样品表面更为干净。通过测量悬空四层氮化硼面内热导率，并将其与块体氮化硼热导率、两层氮化硼热导率进行对比，来验证氮化硼面内热导率随厚度增大而降低的依赖特性。

1 悬空氮化硼样品的制作

首先，我们通过机械剥离法在透明固态的 PDMS 上得到四层氮化硼样品，借助于光学显微镜表征样品形貌，找到氮化硼样品的位置并定位（如图 1a）。然后，我们选择适合样品尺寸的悬空微桥器件转移样品。悬空微桥器件有两个悬空平台，每个平台都是由铂/氮化硅两层薄膜组成。其中一个平台作为加热电极(如图 1b Heater)，另一个则作为温度感应电极(如图 1b Sensor)。六根铂/氮化硅（Pt/SiN_x）臂将 Heater 和 Sensor 支撑起来，使得湿法刻蚀去除硅衬底之后的 Heater 和 Sensor 实现悬空[2,3,19]。之后，在光学显微镜下，我们将 PDMS 粘有氮化硼样品的一面向下，使得样品对准悬空微桥器件，再将 PDMS 轻压到器件上，移除 PDMS 后，即可将样品成功转移到悬空微桥器件上（如图 1b，c）。最后，为了保证样品两端与电极接触良好并进一步减少样品上杂质残留的影响，我们将样品置于氢气/氩气的管式炉内在 500K 环境下退火两个小时。

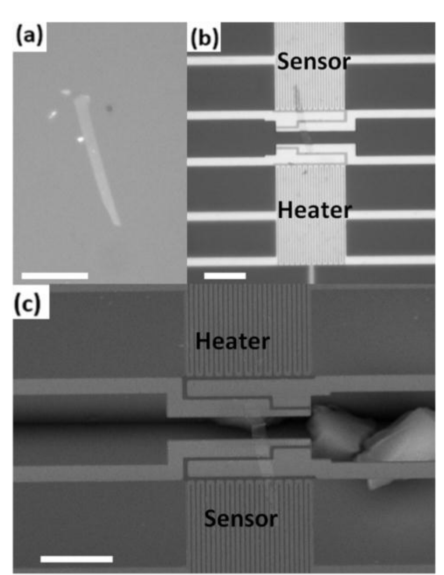


图 1：(a)在 PDMS 上机械剥离的四层氮化硼样品；(b)光学显微镜下，将氮化硼样品转移到器件上之后的样品图；(c)扫描电子显微镜观测样品器件形貌，氮化硼悬空部分样品长度为 3μm，宽度为 2.2μm。图中的标注尺寸为 15μm

拉曼光谱是表征二维材料层数的一个常用的方法。二维硫化钼样品的层数就是利

用斯托克斯峰随样品厚度偏移而确定的[20,21]。然而，由于氮化硼样品的斯托克斯峰偏移随着样品厚度的变化并不明显[22]，因此，拉曼光谱不适用于测定氮化硼的厚度。原子力显微镜可以用来测定二维材料的厚度，但是，由于悬空微桥器件在扫描探测过程中会晃动，所以原子力显微镜同样不适用于本实验中对氮化硼层数的测定。在本实验中，我们选择光学显微镜来表征样品厚度，利用样品在衬底上的成像对比度，确定样品的层数是四层。

2 热电桥测量方法

图 1c 为悬空微桥器件的扫描电子显微镜（SEM）照片，其中 Heater 和 Sensor 之间矩形灰色区域为所测样品。测量时，样品放在 JANIS 变温测量系统中，腔体气压低于 1×10^{-5}Pa。在测量前将系统加热到 420K 稳定 3 小时以上，用以去除样品表面的水分子。

Heater 和 Sensor 上的铂丝相当于电阻温度计。我们可以通过测量铂丝的电阻曲线，标定对应的温度变化。当系统处于热稳态，形成稳定的热流分布之后，Pt/SiN_x 臂的热导（σ_b）和样品的热导（σ_s）可以通过如下公式计算得到[21]：

$$\sigma_b = \frac{Q_h + Q_b}{\Delta T_h + \Delta T_s} \quad (1)$$

$$\sigma_s = \frac{\sigma_b \Delta T_s}{\Delta T_h - \Delta T_s} \quad (2)$$

其中 Q_h 和 Q_b 分别为加在 Heater 和 Pt/SiN_x 臂上的焦耳热量，ΔT_h 和 ΔT_s 分别为 Heater 和 Sensor 上温度的变化量，其值可以由 Heater 和 Sensor 的电阻变化量转换得到。

本文工作中，实验测得的温度变化是 Heater 和 Sensor 平台内的平均温度变化，而不是样品两端实际的温度变化。使用上述计算公式计算样品热导时，如果样品总热导量很大的时候，由于 ΔT_h-ΔT_s 的误差增大，会产生较大误差，对实际结果产生很大的影响。所以我们在实验测得温差之后，都通过有限元分析的方法进行修正(COMSOL Multiphysics 5.2, License No: 9400382)，然后再计算热导[23]。

我们对 Heater 和 Sensor 上的温度分布进行有限元模拟，并给出在 T=300K 时的模拟结果（如图 2a 和 2b）。结合实际测量数据，图 2b 给出 Sensor 平台内部温度分别：当样品边缘的温度变化为 4.797K 时,实验中的测量平均温度变化量为 4.709K。相似的温差也存在与加热电极 Heater 中。我们在每个测量温度点下都对温差进行了修正。在 T=300K 时，修正前后热导的结果相差 4.8% 。

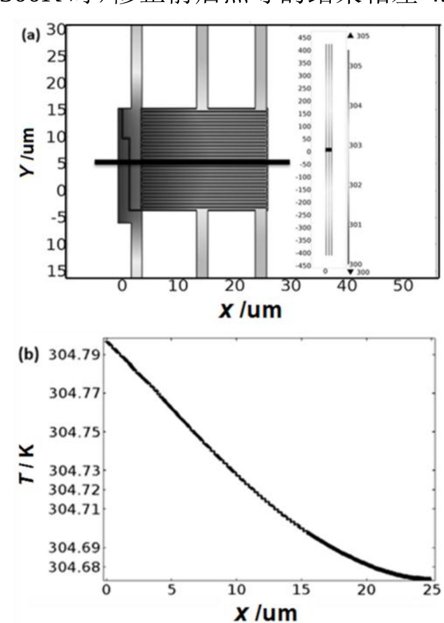


图 2：有限元模拟分析（COMSOL Multiphysics 5.2）温度感应电极 R_s 温度分布图(a)悬空热电桥器件在 300K 时温度分布图；(b)300K 时温度趋势线（沿图 2a 中粗实线）。

3 测量结果及分析

氮化硼样品的热阻（R_s）的贡献主要由两个方面构成：悬空部分的自身热阻（R_{BN}）和样品两端与Heater和Sensor接触部分的接触热阻（Rc），即R_s=R_{BN}+2R_c。接触热阻可由以下公式计算得到：

$$R_c = \left[\sqrt{\kappa_{BN} A w g_{\text{int}}} \tanh\left(L_c \sqrt{\frac{g_{\text{int}}}{\kappa_{BN} t}}\right)\right]^{-1} \quad (3)$$[24]

其中κ_{BN}是氮化硼热导率，w是氮化硼的宽度，t是氮化硼的厚度，A是样品和悬空平台的接触面积，L_c是接触长度，g_{int}是氮化硼样品与Heater和Sensor单位接触面积内的界面热导。由于氮化硼/铂接触部分的界面热阻实验报道较少，并且湿法转移界面处杂质

偏多，影响较大，因此，我们引用表面干净的氮化硼与二氧化硅接触的界面热导数据[15]。通过计算，我们得出本文中样品的接触热阻占总热阻（$2R_c/R_s$）的比例在300K时为6.5%，在60K时为3.9%。该结果表明本工作中接触热阻对热导率的影响基本可以忽略。

最终我们给出四层悬空氮化硼热导率随样品温度的变化关系（如图3a）。样品的热导率κ可以由$\kappa=\sigma l/wt$计算得出，其中l=3μm为样品的长度，w=2.2μm为样品的宽度，t=1.336nm为样品的厚度[2,25]。该样品热导率大小随温度变化而变化，热导率的峰值出现在T=240K的位置。随着温度的升高，样品内部三声子U型散射逐渐占据主导作用，导致热导率下降。热导率在室温的大小为286$Wm^{-1}K^{-1}$，达到了高质量块体氮化硼热导率的范围[14,26]。当T<80K时，该样品的热导拟合之后随温度变化呈现$T^{2.53\pm0.12}$的依赖关系（如图3b）。氮化硼和石墨烯的热传导行为比较类似，对于单层石墨烯，其在低温时弹道输运热导随温度呈现$T^{1.5}$的依赖关系[27]。随着石墨烯厚度的增加，由于垂直于面内的方向也会有声子扩散的过程，因此块材石墨在低温的热导随温度变化呈现$T^{2.5}$的依赖关系。本工作中的氮化硼层数为四层，在低频限制的影响下，垂直方向上声速最小，因此该样品的热导将会形成和块材类似的温度依赖关系。本文结果也和理论上块体石墨热导在低温段随温度变化的依赖关系类似。

为了进一步证明本文中四层氮化硼样品的热传导行为和块材氮化硼相似，我们选取了T=300K时该样品的面内热导率，并将其与理论上单层样品，实验所得两层样品以及块材氮化硼的热导率进行比较。二维材料的面内热导率随层数变化的依赖关系一直是近些年来研究者关注的重要话题。一些理论和实验工作已经证明，由于层间散射作用影响，表面洁净的悬空石墨烯样品的热导率随着样品厚度的增加呈现下降的趋势[28,29]。氮化硼热导率的厚度依赖性仍然存在一定争议，主要是因为缺乏相关的实验结果。氮化硼的结构和石墨烯十分相似，其热导率在理论上被认为和石墨烯有类似的厚度依赖性[8,30]。通过对T=300K时不同厚度氮化硼样品热导率的对比（如图3c），我们发现实验中测得的四层氮化硼热导率低于理论上单层氮化硼和实验中双层样品的热导率，并且处在块材氮化硼室温热导率200-390 $Wm^{-1}K^{-1}$的范围区间内。这证明了氮化硼热导率是随着层数增加而递减的特性。本文中四层样品的热导率没有达到390$Wm^{-1}K^{-1}$这一块材热导率的最大值，主要是由于在不同报道中，不同的实验所选取的氮化硼质量有所差异。

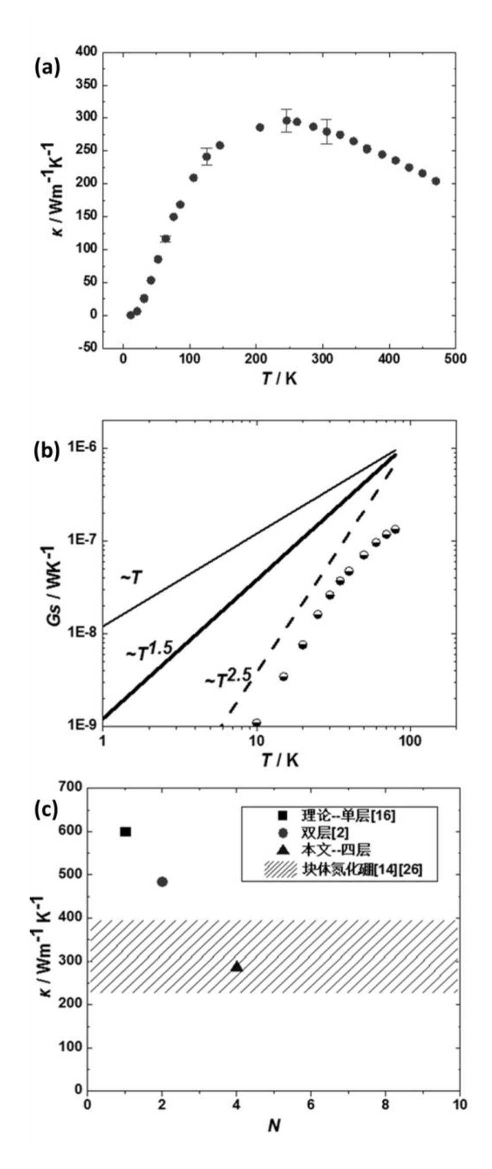


图3：(a)四层氮化硼面内热导率随温度变化关系图；(b)在低温区，四层氮化硼弹道输运热导与温度的依赖关系图(c)六方氮化硼样品热导率的厚度依赖性关系图。

4 结论

本文通过热桥法测得了四层悬空氮化硼样品热导率。在本工作中，我们使用PDMS 干法转移获得相对质量更好的样品。该样品的热导率在室温下可以达到$286Wm^{-1}K^{-1}$，在块体氮化硼热导率的范围内，其热导率在低温段随温度呈现接近$T^{2.5}$的依赖关系。我们还将该样品300K时的热导率与不同厚度的氮化硼热导率做对比，证明了氮化硼热导率随着厚度增加而下降的厚度依赖性。本文工作为氮化硼在热输运方面的进一步探究打下了基础。

参考文献

[1] Alem N, Erni R, Kisielowski C, et al. Atomically Thin Hexagonal Boron Nitride Probed by Ultrahigh-resolution Transmission Electron Microscopy[J]. Physical Review B, 2009, 80(15): 155425

[2] Wang C, Guo J, Dong L, et al. Superior Thermal Conductivity in Suspended Bilayer Hexagonal Boron Nitride[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 25334

[3] Xu X, Pereira L F C, Wang Y, et al. Length-dependent Thermal Conductivity in Suspended Single-layer Graphene[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3689

[4] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-dimensional Materials Beyond Graphene[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 2898-2926

[5] Jo I, Pettes M T, Kim J, et al. Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few-layer Hexagonal Boron Nitride[J]. Nano Letters, 2013, 13(2): 550-554

[6] Zhou H, Zhu J, Liu Z, et al. High Thermal Conductivity of Suspended Few-layer Hexagonal Boron Nitride Sheets[J]. Nano Research, 2014, 7(8): 1232-1240

[7] Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like Two-dimensional Materials[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(5): 3766-3798

[8] Balandin A A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials[J]. Nature Materials, 2011, 10(8): 569-581

[9] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907

[10] Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron Nitride Substrates for High-quality Graphene Electronics[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(10): 722-726

[11] Chen S, Wu Q, Mishra C, et al. Thermal Conductivity of Isotopically Modified Graphene[J]. Nature Materials, 2012, 11(3): 203-207

[12] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals Heterostructures[J]. Nature, 2013, 499(7459): 419-425

[13] Li L, Yang F, Ye G J, et al. Quantum Hall Effect in Black Phosphorus Two-dimensional Electron System[J]. Nature Nanotechnology, 2016.11：593-597

[14] Sichel E K, Miller R E, Abrahams M S, et al. Heat Capacity and Thermal Conductivity of Hexagonal Pyrolytic Boron Nitride[J]. Physical Review B, 1976, 13(10): 4607

[15] Li X, Yan Y, Dong L, et al. Thermal Conduction Across a Boron Nitride and SiO2 Interface[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(10): 104002

[16] Lindsay L, Broido D A. Enhanced Thermal Conductivity and Isotope Effect in Single-layer Hexagonal Boron Nitride[J]. Physical Review B, 2011, 84(15): 155421

[17] Cepellotti A, Fugallo G, Paulatto L, et al. Phonon Hydrodynamics in Two-dimensional Materials[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6400

[18] Pettes M T, Jo I, Yao Z, et al. Influence of Polymeric Residue on the Thermal Conductivity of Suspended Bilayer Graphene[J]. Nano Letters, 2011, 11(3): 1195-1200

[19] Wang Z, Xie R, Bui C T, et al. Thermal Transport in Suspended and Supported Few-layer Graphene[J]. Nano Letters, 2010, 11(1): 113-118

[20] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers[J]. Physical Rreview Letters, 2006, 97(18): 187401

[21] Graf D, Molitor F, Ensslin K, et al. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single-and Few-layer Graphene[J]. Nano Letters, 2007, 7(2): 238-242

[22] Gorbachev R V, Riaz I, Nair R R, et al. Hunting

for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures[J]. Small, 2011, 7(4): 465-468

[23] 段文辉, 张刚. 纳米材料热传导[M].第一版.北京：科学出版社. 2016:288-291

DUAN Wenhui, ZHANG Gang. Thermal Conduction in Nanomaterials[M]. First Edition. Beijing: Science Press. 2016:288-291

[24] Jang W, Kim D, Yao Z. Measuring Thermal and Thermoelectric Properties of One-dimensional Nanostructures Using a Microfabricated Device[J]. Journal of Heat Transfer, 2003, 125: 881-888

[25] Paszkowicz W, Pelka J B, Knapp M, et al. Lattice Parameters and Anisotropic Thermal Expansion of Hexagonal Boron Nitride in the 10–297.5 K Temperature range[J]. Applied Physics A, 2002, 75(3): 431-435

[26] Duclaux L, Nysten B, Issi J P, et al. Structure and Low-temperature Thermal Conductivity of Pyrolytic Boron Nitride[J]. Physical Review B, 1992, 46(6): 3362

[27] Mingo N, Broido D A. Carbon. Nanotube Ballistic Thermal Conductance and its Limits[J]. Physical Review letters, 2005, 95(9): 096105

[28] Wei Z, Ni Z, Bi K, et al. In-plane Lattice Thermal Conductivities of Multilayer Graphene Films[J]. Carbon, 2011, 49(8): 2653-2658

[29] Wang J, Zhu L, Chen J, et al. Suppressing Thermal Conductivity of Suspended Tri-layer Graphene by Gold Deposition[J]. Advanced Materials, 2013, 25(47): 6884-6888

[30] Jang W, Chen Z, Bao W, et al. Thickness-dependent Thermal Conductivity of Encased Graphene and Ultrathin Graphite[J]. Nano Letters, 2010, 10(10): 3909-3913

联系人信息：

徐象繁

上海市杨浦区赤峰路 67 号同济大学南校区第一实验楼 505 室

手机：18019787122

电话：021-65983429

邮箱：xuxiangfan@tongji.edu.cn